

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

AB-312  
2/2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-208295

出 願 人

Applicant(s):

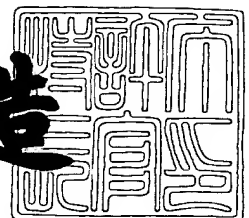
旭硝子株式会社

JC971 U.S. PTO  
09/867462  
05/31/01

2001年 5月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3039490

【書類名】 特許願

【整理番号】 20000436

【提出日】 平成12年 7月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03B 19/08

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 10番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 松原 俊哉

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 10番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 田中 正治

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 10番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 日下 良

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 10番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 山田 兼士

【特許出願人】

    【識別番号】 000000044

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

    【代表者】 石津 進也

    【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 042619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ホウ素溶出量の少ない微小中空ガラス球状体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス組成中に含有されるホウ素濃度が $B_2O_3$ として 3 質量%以上であり、かつ以下の方法で測定したホウ素溶出量が、サンプル質量の 3 0 0 p p m 以下である微小中空ガラス球状体。

ホウ素溶出量測定方法：1 2 . 5 g のサンプルにエタノール 2 0 0 c m<sup>3</sup>および蒸留水 2 0 0 c m<sup>3</sup>を添加し、8 0 ℃で 1 時間攪拌処理をした後、固形物を濾過し、濾液中に溶存するホウ素量を定量し、溶出量をサンプル質量に対する割合で表示する。

【請求項 2】

平均粒子径（体積基準）が 2 5 μ m 以下であり、最大粒子径が 5 0 μ m 以下であり、かつ粒子密度が 1 . 0 g / c m<sup>3</sup>以下である請求項 1 に記載の微小中空ガラス球状体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホウ素を含有したガラス組成からなり、かつホウ素溶出量の少ない微小中空ガラス球状体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

微小中空ガラス球状体は、一般にガラスマイクロバルーンと呼ばれ、他の充填材に比較して、比重が軽く、耐熱性、耐圧性、耐衝撃性が良好であり、充填材として使用したとき充填物の寸法安定性、成形性などの物性を改良できる。

【0 0 0 3】

このため、自動車、携帯電子機器、家庭電化製品などの樹脂成形品、パテ、シーリング材、船舶用浮力材、合成木材、強化セメント外壁材、軽量外壁板、人工大理石などの充填材として、軽量化の目的で多くの用途に用いられている。

## 【0004】

また、遮音材、吸音材、断熱材、絶縁材、低誘電率化材など種々の用途への展開も期待されている。特に、微小中空ガラス球状体の粒径を小さくすることにより、断熱塗料などの断熱用途、電線被覆材や配線基板などの低誘電率化用途での使用が拡大することが期待できる。また、含水爆薬、紙粘土、ゴム、塗料などの用途にも使用できる。

## 【0005】

このように、微小中空ガラス球状体は広い用途を有するが、近年、微小で、より軽量、耐熱性、強度の向上した品質の優れた微小中空ガラス球状体が開発されるに伴い、ガラス組成の面からもより優れた種々のガラス組成の微小中空ガラス球状体が強く要求されてきている。

## 【0006】

現在、よく知られているガラス組成としては、ホウケイ酸塩ガラス、無アルカリガラス、ソーダ石灰ガラス、リン酸亜鉛ガラス、石英ガラス等が例示され、これらは前述の用途にも有用なものとして期待されている。

しかし、前述した用途ばかりでなく、さらに種々の用途に実用的に使用しようとする検討が進むに伴い、一部の用途には必ずしも充分ではないことも分かってきた。例えば、化粧品材料の充填材としては皮膚に対する伸び性や感触、および美観性に優れたものとして極めて有用であることが分かってきた。

## 【0007】

従来の微小中空ガラス球状体は、特にホウケイ酸塩ガラスは、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ を主成分としたガラスであり、また無アルカリガラスは $\text{Na}_2\text{O}$ 等のアルカリ成分を含まない、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ 等を主成分としたガラスであり、微小中空ガラス球状体の基材としていずれも好適に使用されているが、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分を比較的多く含む。すなわち、これらの組成からなる微小中空ガラス球状体は質量%（以下、同じ）で5%以上のホウ素を含有していた。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、 $B_2O_3$ 成分をかなり含む微小中空ガラス球状体であってもその特性を生かすべくホウ素溶出量の極めて少ないガラス球状体を提供することによって、化粧品材料に好適であるだけでなく、ホウ素を好まない半導体分野等の絶縁材料、樹脂封止材料等の分野にも好適に使用できる微小中空ガラス球状体を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 9 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、ガラス組成中に含有されるホウ素濃度が $B_2O_3$ として3質量%以上であり、かつ以下の方法で測定したホウ素溶出量が、サンプル質量の300ppm以下である微小中空ガラス球状体を提供する。

ホウ素溶出量測定方法：12.5gのサンプルにエタノール200cm<sup>3</sup>および蒸留水200cm<sup>3</sup>を添加し、80℃で1時間攪拌処理をした後、固形物を濾過し、濾液中に溶存するホウ素量を定量し、溶出量をサンプル質量に対する割合で表示する。

また、本発明は、平均粒子径（体積基準、以下同じ）が25μm以下であり、最大粒子径が50μm以下であり、かつ粒子密度が1.0g/cm<sup>3</sup>以下である上記微小中空ガラス球状体を提供する。

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明の実施の形態】

本発明の微小中空ガラス球状体は、このように、 $B_2O_3$ 成分をかなり含む微小中空ガラス球状体であってもその特性を生かすべくホウ素溶出量の極めて少ないガラス球状体である。

まず、本発明においてホウ素溶出量は以下の方法によって測定される。すなわち、12.5gのサンプルにエタノール200cm<sup>3</sup>および蒸留水200cm<sup>3</sup>を添加し、80℃で1時間攪拌処理をした後、固形物を濾過し、濾液中に溶存するホウ素量を定量し、溶出量をサンプル質量に対する割合で表示するものである。

## 【 0 0 1 1 】

本発明の微小中空ガラス球状体は、ガラス組成中に含有されるホウ素濃度が $B_2O_3$ として3%以上であっても、上記方法によって測定されたホウ素溶出量を3

0 0 p p m以下としたものである。

これは、ホウケイ酸塩ガラスや無アルカリガラスにおいてホウ素成分はそのすべてまたはほとんどが $B_2O_3$ として存在しており、通常では溶出しにくい、化粧品材料用途や電子材料用途においては、微量であっても避けねばならないからである。なお、本発明の好ましい微小中空ガラス球状体はホウ素溶出量が2 0 0 p p m以下である。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の微小中空ガラス球状体は、このように化粧品材料に配合するものとして好適であるが、その場合における微小中空ガラス球状体は平均粒子径 $25\mu m$ 以下かつ最大粒子径 $50\mu m$ 以下かつ粒子密度 $1.0g/cm^3$ 以下であることが好ましい。なお、平均粒子径、最大粒子径はレーザー散乱式粒度測定装置で、粒子密度は乾式自動密度計で測定できる。

#### 【 0 0 1 3 】

平均粒子径が $25\mu m$ を超える場合、または最大粒子径が $50\mu m$ を超える場合は、皮膚に塗布したときに異物感やざらつき感が強くなる。異物感やざらつき感のない良好な感触を得るためのより好ましい平均粒子径は $20\mu m$ 以下、最大粒子径は $45\mu m$ 以下である。また、粒子密度が $1.0g/cm^3$ を超えると重くなりすぎ、質感が変化して柔らかくかつ弾力性のある皮膚への好感触が得にくくなる。より好ましい粒子密度は $0.7g/cm^3$ 以下である。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明において、 $B_2O_3$ 成分を3%以上含みかつホウ素溶出量が3 0 0 p p m以下と極めて少ない微小中空ガラス球状体を得る方法としては、 $B_2O_3$ 成分の含有量やどの程度のホウ素溶出量にすべきかなどに応じて、種々の方法が採用できる。

#### 【 0 0 1 5 】

例えば、微小中空ガラス球状体を得る製法自体の改良で行うこともできるし、微小中空ガラス球状体を得た後の処理（例えば固液分離や分級処理過程、洗浄処理、特別に行う脱ホウ素処理、またはこれらの組合わせ処理など）で行うことができる。

## 【0016】

以下、本発明の微小中空ガラス球状体を得る好ましい方法について説明する。  
まず、ガラス調合原料は、加熱によりガラス化するものであり、一般には、異なる複数の原料が目標とするガラス組成になるような割合で調合される。ガラス原料としては、ケイ砂、シラス、真珠岩、松脂岩、黒曜石、シリカゲル、ゼオライト、ベントナイト、ソーダ灰、ホウ砂、ホウ酸、亜鉛華、石灰、リン酸カルシウム、硫酸ナトリウム、アルミナ等が例示される。

## 【0017】

ガラス原料としては、目標とするガラス組成となるよう複数の原料の所定量を、あらかじめ溶融炉で溶解、冷却して得られるガラスカレットを粉砕したガラス粉末が好適である。このようなガラス粉末をガラス原料として使用することはホウ素溶出量の少ない本発明の微小中空ガラス球状体を得るのに有利である。

## 【0018】

このガラス原料には通常発泡剤が含有される。発泡剤は、ガラス原料が加熱によりガラス化され球状になる際にガスを発生して、ガラス化した溶融ガラスを中空体にする作用を有する。具体的には、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、アルミニウムおよび亜鉛からなる群から選ばれる金属の硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩または酢酸塩が例示される。さらに、各種原料に含まれる結晶水も発泡剤として機能する。

## 【0019】

発泡剤の含有量の調節は、本発明の好ましい粒度および粒子密度を得るために極めて重要であり、例えば炭酸塩の場合、ガラス調合原料中の $\text{CO}_2$ 換算で0.5~15%となるようにすることが好ましい。炭酸塩の含有量が0.5%未満になると、発泡が不十分で得られる微小中空ガラス球状体の粒子密度が $1.0 \text{ g/cm}^3$ 超と大きくなり、目標とする粒子密度が得られなくなるので好ましくない。また逆に、15%超になると発泡ガス量が多すぎて粒子内部に留まらずに外部に放出され、その結果中空粒子が得られなくなるので好ましくない。

## 【0020】

こうしたガラス調合原料より得られるガラスとしては、ホウケイ酸塩ガラス、

無アルカリガラス等が好ましい。ホウケイ酸塩ガラスは、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ を主成分としたガラスであり、また無アルカリガラスは $\text{Na}_2\text{O}$ 等のアルカリ成分を含まない、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}$ 等を主成分としたガラスであり、本発明の微小中空ガラス球状体の基材としていずれも好適である。

#### 【0021】

こうして得られたガラス調合原料は湿式粉碎される。湿式粉碎に使用する液体としては可燃性液体、なかでも噴霧燃焼時のスラリーの液体と同じものを使用すると製造工程が簡略化されるので好ましい。湿式粉碎工程における液体中のガラス調合原料の濃度は、噴霧時のスラリー中のガラス調合原料の濃度と同一になるように液体の量を調整しておくことで製造工程が簡略化されるので好ましい。

#### 【0022】

湿式粉碎後のガラス調合原料の平均粒子径は、目標とする平均粒子径および粒度分布を有する微小中空ガラス球状体を効率的に得るため、ならびに均一な組成の微小中空ガラス球状体を得るため、 $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0023】

このスラリーの分散および分散安定化のために、分散剤、分散安定剤を添加してもよい。分散剤としてはノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、高分子系界面活性剤等を使用できる。なかでも高分子アニオン系界面活性剤が特に好ましく、例えばアクリル酸とアクリル酸エステルとの共重合体であって酸価が $5\sim 100\text{mg KOH/g}$ 程度の大きな酸価を有する酸含有アクリルオリゴマー等の酸含有オリゴマー等が好ましい。このような高分子アニオン系界面活性剤はスラリーの分散および分散安定化に寄与する他に、スラリーの粘度を低く抑制できて好ましい。

#### 【0024】

こうして得られたガラス調合原料がスラリーとしての所定濃度になっていない場合は不足分の液体を添加してガラス調合原料が所定濃度になるように調整する。スラリー中のガラス調合原料の濃度は $5\sim 50\%$ が好ましく、さらに好ましくは $10\sim 40\%$ である。スラリー中のガラス調合原料の濃度が $5\%$ 未満の場合は



スラリーを形成する可燃性液体の原単位が上昇するので好ましくない。逆に50%を超えるとスラリーの粘度が上昇して取り扱いが不便になり、また噴霧時の微粒液滴化にも支障をきたすので好ましくない。

## 【0025】

ついで、このスラリーを二流体ノズルを使用したり、圧力を加えて噴霧して液滴とする。生成した液滴にはガラス調合原料が含有される。この液滴の大きさは、大きすぎると加熱による燃焼が不安定となったり、大粒子が生成するので好ましくない。一方、小さすぎると得られるガラス組成が均一になりにくくなり、微小中空ガラス球状体の収率が低下するので好ましくない。好ましい液滴の大きさは0.1~70  $\mu\text{m}$ の範囲である。

## 【0026】

液滴が加熱されることにより、ガラス調合原料が溶融されガラス化するとともにガラス中の発泡成分がガス化し微小中空ガラス球状体が形成される。加熱手段としては、燃焼、電気加熱など任意のものが使用できる。加熱温度は、ガラス調合原料のガラス化する温度に依存する。具体的には、300~1500℃の範囲である。本発明においては、スラリーの液体成分が可燃性液体であることが好ましいので、これが燃焼して発熱しガラスの溶融に寄与する。

## 【0027】

形成された微小中空ガラス球状体は、サイクロン、バグフィルタ、スクラバや充填塔等を用いた方法により回収される。ついで、回収粉体中の未発泡品を除去し、発泡品のみを水による浮選法により回収する。より低密度の発泡品を選別する場合には、比重の軽いアルコール等で浮選する方法が有効である。また、浮選法により回収されたスラリーは、微小中空ガラス球状体に取り込まれなかった塩類を除去するために、遠心濾過、減圧濾過、または加圧濾過等により固液分離した後、洗浄水を供給しながら固液分離する等して塩類の除去をする。

## 【0028】

また、濾過ケーキを再度水で希釈し、スラリー化しこれを充分攪拌した後で濾過する操作を一回または数回繰り返し、不純物を除去する方法も好適である。洗浄に使用する水についても、特に限定されないが、洗浄効率等を勘案し、水道水

、イオン交換水、脱塩水などが使用される。また、使用水の温度を高温にすることも好適である。

このような固液分離、塩類の除去、不純物の除去などの過程において、同時にホウ素溶出量のほとんどない中空体とするために、これらの過程を繰り返し行ったり、さらなる洗浄を行うことが有効である。

#### 【0029】

ついで、最大粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下となるよう分級処理を行う。分級処理としては特に限定されないが、風力式分級機や篩い分け装置等を用いるのが好ましい。また、この分級処理は濾過工程の前段階で行うこともできる。そのときは、浮選法により回収されたスラリーを湿式分級することで、より効率化を図ることができる。このような処理の過程においても、ホウ素溶出量のほとんどない微小中空ガラス球状体とするために、これらの過程を繰り返し行ったり、さらなる洗浄を行うことが有効である。

#### 【0030】

このようにして製造される微小中空ガラス球状体は、ガラス組成に含有されるホウ素濃度が $\text{B}_2\text{O}_3$ として3%以上であっても、ホウ素溶出量が、サンプル質量の300ppm以下のものとすることができる。ホウ素溶出量は、必要ならばこの後に洗浄などを行うことによっても、溶出防止の表面処理を行うことによってもさらに低減できる。

#### 【0031】

本発明の微小中空ガラス球状体はホウ素溶出量が低いことにより、化粧料として特に好適に使用される。すなわち、清浄用化粧料、頭髮化粧料、基礎化粧料、メイクアップ化粧料、日焼け・日焼け止め化粧料、爪化粧料、アイライナー化粧料、口唇化粧料、口腔化粧料、入浴用化粧料等に好適に使用できる。また半導体分野等の絶縁材料、樹脂封止材料等にも好適に使用できる。

#### 【0032】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されない。

## 【0033】

## [例1 (実施例)]

二酸化ケイ素85.0g、炭酸カルシウム22.5g、ホウ酸18.2g、第二リン酸カルシウム5.0g、炭酸リチウム2.0g、硫酸ナトリウム6.7g、ホウ砂14.2g、分散剤(花王社製、商品名ホモゲノールL-1820)7.7gを灯油600g中に混合した後、媒体攪拌ミルを使用して湿式粉碎することでガラス調合原料のスラリーを得た。

## 【0034】

使用したミルは、内容積 $1400\text{ cm}^3$ であり、材質はジルコニア製のものを使用した。平均径 $0.65\text{ mm}$ のジルコニア製のビーズを $1120\text{ cm}^3$ 入れて使用した。運転条件は回転数を $2500\text{ rpm}$ とし、30分間湿式粉碎した。

得られたガラス調合原料のスラリーを二流体ノズルにて噴霧し、火炎を近づけることで着火し噴霧燃焼を行い、ホウケイ酸塩ガラス( $\text{B}_2\text{O}_3$ 含有量:15%)からなる微小中空ガラス球状体を製造した。

## 【0035】

微小中空ガラス球状体はバグフィルタにて回収後、水に混合しスラリーを作成し、このスラリーを遠心分離することで水浮上品のみをスラリーとして回収した。さらに、このスラリーをステンレス鋼製 $42\text{ }\mu\text{m}$ の網をセットした湿式震動篩で分級し、篩下スラリーを回収した。このスラリーを固液分離し、そのケーキを固形分の30倍の $50^\circ\text{C}$ の脱塩水でスラリー化し、再度固液分離した。この操作をさらにもう一度繰り返し、得られたケーキを $120^\circ\text{C}$ で静置乾燥して、水浮上品を得た。

## 【0036】

水浮上品の形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、いずれも真球状であった。水浮上品の粒度を、レーザー散乱式粒度測定装置(日機装社製、商品名マイクロトラックHRAモデル9320-X100、以下同じ)で測定したところ、平均粒径は $12.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、最大粒子径は約 $40\text{ }\mu\text{m}$ であった。また乾式自動密度計(島津製作所製、商品名アキュピック1330、以下同じ)で測定した水浮上品の粒子密度は $0.34\text{ g/cm}^3$ であった。さらに、前述の操作で得ら

れた平均粒子径  $12.5 \mu\text{m}$  の微小中空ガラス球状体は、X線回折測定の結果、ガラス質であることが確認された。

## 【 0 0 3 7 】

つぎに、微小中空ガラス球状体のホウ素溶出量を測定した。 $500 \text{ cm}^3$  のステンレス鋼製フラスコに、前述の操作で得られた平均粒子径  $12.5 \mu\text{m}$  の微小中空ガラス球状体  $12.5 \text{ g}$  を入れ、次にエタノール  $200 \text{ cm}^3$  を加えて良く混合した後、蒸留水  $200 \text{ cm}^3$  を加えて良く混合した。

## 【 0 0 3 8 】

スタチックミキサーで微小中空ガラス球状体を液中に浮遊させた状態でゆっくり攪拌しながら、この混合液をマントルヒーターで加熱し、 $80^\circ\text{C}$  で1時間保持した。空冷後、5 C 濾過紙で濾過し、残留物を少量の蒸留水で洗い、濾液に合わせた。その濾液を  $0.22 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルタで濾過し、ポリテトラフルオロエチレン製ビーカーに取った。

## 【 0 0 3 9 】

その濾液を  $250 \text{ cm}^3$  のポリプロピレン製メスフラスコに取り、ビーカーを少量の蒸留水で洗って合わせ、蒸留水を加えて  $250 \text{ cm}^3$  に調整し、調整した液のホウ素濃度を ICP-AES（誘導結合高周波プラズマ原子発光分析）にて測定したところ、 $5.1 \text{ ppm}$  であった。これはサンプル質量の  $102 \text{ ppm}$  に相当する量であった。なお、バグフィルタにて回収直後の微小中空ガラス球状体について、同様にホウ素溶出量を測定したところ、サンプル質量の  $15500 \text{ ppm}$  であった。

## 【 0 0 4 0 】

本例において、ホウ素溶出量が  $102 \text{ ppm}$  となったのは、バグフィルタにて回収した後、スラリー化して、遠心分離および固液分離処理を行ったことによるものと考えられる。特に、固液分離時のケーキ洗浄処理の効果が大きいものと考えられる。

## 【 0 0 4 1 】

## 【例 2（実施例）】

あらかじめ原料を溶解し、微粉碎して得た平均粒子径約  $10 \mu\text{m}$  のガラスカレ

ット（組成 $\text{SiO}_2$ : 59.5%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 17.6%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ : 8.3%、 $\text{MgO}$ : 3.1%、 $\text{CaO}$ : 3.7%、 $\text{SrO}$ : 7.8%）139.6g、硫酸マグネシウム14.0g、分散剤（ホモゲノールL-1820）7.7gを灯油500g中に混合した後、媒体攪拌ミルを使用して湿式粉碎することでガラス調合原料のスラリーを得た。

## 【0042】

媒体攪拌ミル、ビーズは例1と同じものを使用した。運転条件は攪拌回転数を2500rpmとし、60分間湿式粉碎した。得られたガラス調合原料のスラリーからガラス調合原料粒子を回収し、レーザー散乱式粒度測定装置を用いて平均粒子径を測定したところ、 $1.5\mu\text{m}$ であった。

## 【0043】

得られたガラス調合原料の灯油スラリーを二流体ノズルを用いて液滴化し、液滴に火炎を近づけ燃焼を行い、ガラス化するとともに無アルカリガラスからなる微小中空ガラス球状体を製造した。二流体ノズルに使用する噴霧ガスとしては空気を使用し、その圧力は0.4MPaであり、そのとき形成された液滴の大きさは約 $13\mu\text{m}$ であった。また燃焼時の燃焼空気量は理論空気量の1.7倍量を使用し、燃焼温度は約 $1250^\circ\text{C}$ であった。

## 【0044】

得られた中空球状体は、バグフィルタで回収後、水に混合しスラリーを作成し、このスラリーを遠心分離することで水浮上品のみをスラリーとして回収した。さらに、このスラリーをステンレス鋼製 $42\mu\text{m}$ の網をセットした湿式震動篩で分級し、篩下スラリーを回収した。このスラリーを固液分離し、そのケーキを固形分の30倍の $50^\circ\text{C}$ の脱塩水でスラリー化し、再度固液分離した。この操作をさらにもう一度繰り返し、得られたケーキを $120^\circ\text{C}$ で静置乾燥して、水浮上品を得た。水浮上品の形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、いずれも真球状であった。

## 【0045】

水浮上品の粒度をレーザー散乱式粒度測定装置を用いて測定したところ、平均粒子径は $7.3\mu\text{m}$ 、最大粒子径は約 $35\mu\text{m}$ であった。最大粒子径については

、走査型電子顕微鏡観察による方法でも確認したが、約  $34\ \mu\text{m}$  とほぼ合致していた。また乾式自動密度計で測定した粒子密度は  $0.52\ \text{g}/\text{cm}^3$  であった。得られた球状体は、X線回折測定の結果、ガラス質であることが確認された。つぎに、例1と同様に微小中空ガラス球状体のホウ素溶出量を測定したところ、サンプル質量の  $30\ \text{ppm}$  であった。なお、バグフィルタにて回収後の微小中空ガラス球状体について、同様にホウ素溶出量を測定したところ、サンプル質量の  $650\ \text{ppm}$  であった。

## 【0046】

本例において、ホウ素溶出量が  $102\ \text{ppm}$  となったのは、スラリー化して、遠心分離および固液分離処理を行ったことによるものと考えられる。特に、固液分離時のケーキ洗浄処理の効果が大きいものと考えられる。

## 【0047】

## 〔例3（比較例）〕

東芝パロティーニ社製、商品名HSC-110（ $\text{B}_2\text{O}_3$ を7.9%含むアルミノシリケートガラスからなる中空ガラスビーズ）を用いて、例1と同様にホウ素溶出量を測定したところ、サンプル質量の  $718\ \text{ppm}$  であった。用いたHSC-110の、レーザー散乱式粒度測定装置にて測定した平均粒子径は  $11.4\ \mu\text{m}$ 、乾式自動密度計にて測定した真密度は  $1.14\ \text{g}/\text{cm}^3$  であった。

## 【0048】

## 【発明の効果】

本発明は、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分をかなり含んでいてもホウ素溶出量の極めて少ない微小中空ガラス球状体であり、化粧品材料用に好適であるだけでなく、ホウ素を好まない半導体分野等の絶縁材料、樹脂封止材料等の分野においても好適に使用できる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】化粧品材料用などに好適な、 $B_2O_3$ 成分をかなり含んでいてもホウ素溶出量の極めて少ない微小中空ガラス球状体の提供。

【解決手段】 $B_2O_3$ 換算のホウ素含有量が3%以上であり、特定の方法で測定したホウ素溶出量が300ppm以下である微小中空ガラス球状体を原料の選択、洗浄処理などで得る。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社